

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-038091

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl.

C09D183/07
C09D 5/00
C09D183/04
H01L 21/312
H01L 21/316
H01L 21/768

(21)Application number : 2000-228072

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.07.2000

(72)Inventor : SAKURAI HARUAKI

ABE KOICHI

TERADA NOBUKO

NOBE SHIGERU

ENOMOTO KAZUHIRO

(54) SILICA-BASED COATING FILM AND SEMICONDUCTOR DEVICE HAVING THE SILICA-BASED COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silica-based coating film excellent in adhesive properties (particularly, adhesive properties in the CMP process) and a semiconductor device which causes less delay of signals and is of a high quality and a high reliability.

SOLUTION: There are provided a silica-based coating film of which the surface has a critical surface tension of 29×10^{-3} N/m or more, and which is formed by coating and drying a coating fluid for forming the silica-based coating film comprising a polysiloxane, which has a substituting group having an unsaturated bond and a substituting group having no unsaturated bond, and an organic solvent, and a semiconductor device in which the silica-based coating film is used as an interlaminar insulating film for multilayer interconnection.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-38091

(P2002-38091A)

(43)公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 9 D 183/07		C 0 9 D 183/07	4 J 0 3 8
5/00		5/00	Z 5 F 0 3 3
183/04		183/04	5 F 0 5 8
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C
21/316		21/316	G

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-228072(P2000-228072)

(22)出願日 平成12年7月28日(2000.7.28)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 桜井 治彰

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 阿部 浩一

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 寺田 信子

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリカ系被膜及びそのシリカ系被膜を有する半導体装置

(57)【要約】

【課題】 接着性(特にCMP工程における接着性)に優れたシリカ系被膜及び信号遅延が少ない高品位で、高信頼性の半導体装置を提供する。

【解決手段】 不飽和結合を有する置換基と不飽和結合を有さない置換基とを持つポリシロキサン及び有機溶媒を含んでなるシリカ系被膜形成用塗布液を塗布、乾燥してなる、表面の臨界表面張力が 2.9×10^{-3} N/m以上であるシリカ系被膜並びにこのシリカ系被膜を多層配線の層間絶縁膜として用いた半導体装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和結合を有する置換基と不飽和結合を有さない置換基とを持つポリシロキサン及び有機溶媒を含んでなるシリカ系被膜形成用塗布液を塗布、乾燥してなる、表面の臨界表面張力が 29×10^{-3} N/m以上であるシリカ系被膜。

【請求項2】 不飽和結合を有する置換基がビニル基である請求項1記載のシリカ系被膜。

【請求項3】 比誘電率が3.0以下である請求項1又は2記載のシリカ系被膜。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載のシリカ系被膜を多層配線の層間絶縁膜として用いた半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリカ系被膜そのシリカ系被膜を有する半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高速化による配線の微細化に伴い、配線間容量の増大による信号遅延時間の増大が問題となってきた。従来から、比誘電率4.2程度のCVD法によるSiO₂膜が層間シリカ系被膜として用いられてきたが、デバイスの配線間容量を低減し、LSIの動作速度を向上するため、より低誘電率な膜が求められている。

【0003】現在実用化されている低誘電率膜としては、比誘電率3.5程度のCVD法で形成されるSiOF膜が挙げられる。比誘電率3.5未満のシリカ系被膜としては、有機SOG (Spin On Glass)、有機ポリマー等が盛んに検討されている。

【0004】LSIの多層配線化に伴い、グローバル平坦化のためCMP (Chemical Mechanical Polishing) が必須となってきた。このCMPプロセスに対応すべく、シリカ系被膜には低誘電率特性、機械強度と隣接膜との密着性が重要な特性として求められる。比誘電率3.5未満の低誘電率膜として種々検討されている有機SOG、有機ポリマーはCVD法により形成されるSiO₂膜、SiOF膜に比べ、比誘電率は低いが、隣接膜との密着性が低く、この密着性不足はCMP工程においてシリカ系被膜と上層膜の間での剥離を引き起こすという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】請求項1記載の発明は、接着性（特にCMP工程における接着性）に優れたシリカ系被膜を提供するものである。請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明の効果を奏し、より接着性に優れたシリカ系被膜を提供するものである。請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の発明の効果を奏し、さらに低比誘電率に優れたシリカ系被膜を提供するものである。請求項4記載の発明は、信号遅延が少ない高品位で、高信頼性の半導体装置を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、不飽和結合を有する置換基と不飽和結合を有さない置換基とを持つポリシロキサン及び有機溶媒を含んでなるシリカ系被膜形成用塗布液を塗布、乾燥してなる、表面の臨界表面張力が 29×10^{-3} N/m以上であるシリカ系被膜に関する。

また、本発明は、不飽和結合を有する置換基がビニル基である前記のシリカ系被膜に関する。また、本発明は、比誘電率が3.0以下である前記のシリカ系被膜に関する。また、本発明は、前記のシリカ系被膜を多層配線の層間絶縁膜として用いた半導体装置に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のシリカ系被膜は、不飽和結合を有する置換基と不飽和結合を有さない置換基を持つポリシロキサン及び有機溶媒を含んでなるシリカ系被膜形成用塗布液を塗布、乾燥して形成され、表面の臨界表面張力が 29×10^{-3} N/m以上であることを必須とする。

【0008】本発明における不飽和結合を有する置換基と不飽和結合を有さない置換基を持つポリシロキサン及び有機溶媒を含んでなるシリカ系被膜形成用塗布液としては、アルコキシシランの加水分解縮合組成物を用いることができる。

【0009】上記不飽和結合を有する置換基としては、例えば、ビニル基、アリル基、シクロヘキセニル基、メタクリロキシ基、メタクリロキシプロピル基等のアルケニル基類、エチニル基、5-ヘキセニル基等のアルキニル基類、フェニル基、トリル基等のアリール基類、3-アクリロキシプロピル基、メタクリロキシプロピル基、アセテート基等のカルボニルを含む置換基類等が挙げられる。接着性、低比誘電率等の点から、なかでも、アルケニル基類が好ましく、そのなかでもビニル基及びアリル基がより好ましく、ビニル基が特に好ましい。これらは、単独で又は2種以上が組み合わさって存在できる。

【0010】上記不飽和結合を有さない置換基としては、例えば、炭素数1~18のアルキル基や炭素数1~18のアリール基が挙げられる。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、オクタデシル基等が挙げられる。上記アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。接着性、低比誘電率等の点から、なかでも、メチル基及びフェニル基が好ましく、メチル基がより好ましい。これらは、単独で又は2種以上が組み合わさって存在できる。

【0011】アルコキシシランの加水分解縮合組成物は、例えば、不飽和結合を有する置換基を持つアルコキシシラン類と不飽和結合を有さない置換基を持つアルコキシシラン類とを、必要により使用する有機有機溶媒及び必要により使用する触媒の存在下に水を添加して加水分解縮合反応させる公知の方法によって製造できる。こ

の場合、必要に応じて加熱を行ってもよい。

【0012】上記不飽和結合を有する置換基を持つアルコキシシラン類としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0013】上記不飽和結合を有さない置換基を持つアルコキシシラン類としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0014】上記触媒としては塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、マレイン酸等の有機酸などが挙げられる。

【0015】上記有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶媒、エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールジアセテート等のグリコールアセテート系溶媒、N-メチル-2ピロリドン等のアミド系溶媒、グリコールエーテル系溶媒、γ-ブチロラクトン等のラクトン系溶媒などが挙げられ、これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0016】加水分解縮合反応により生成するポリシロキサンは、後述する熱分解性ポリマーとの相溶性、有機溶媒への溶解性、機械特性、成形性等の点から、重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値）が、500～20,000であることが好ましく、1,000～10,000であることがより好ましい。

【0017】また、合成されたポリシロキサンを含む加水分解縮合組成物は、必要に応じて系内に存在する水を蒸留などにより除去し、さらに触媒をイオン交換樹脂などで除去してもよい。

【0018】本発明のシリカ系被膜は、例えば、シリカ系被膜形成用塗布液（加水分解縮合組成物）を、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、回転塗布法等によって、シリコンウエハー、金属基板、セラミック基板等の基材上に塗布し、60～600℃、10秒～2時間程度、空気中あるいはチッ素等の不活性ガス中で加熱乾燥して、有機溶媒を除去することにより形成することができる。

【0019】シリカ系被膜の膜厚には特に制限はないが、クラック耐性等の点から、0.01～10μmであることが好ましく、0.05～5μmであることがより

好ましく、0.1～3μmであることが特に好ましい。

【0020】本発明におけるシリカ系被膜の表面の臨界表面張力は、CMP工程においてシリカ系被膜とその上に形成された膜との良好な接着性を発現する点から、 $2.9 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 以上であることが必要である。なお、臨界表面張力が、 $6.0 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ を超えると誘電率の上昇、脱離ガス成分の増加等による膜物性の低下等が起こる傾向がある。

【0021】シリカ系被膜の表面の臨界表面張力を $2.9 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 以上とすることは、例えば、使用するアルコキシシラン類の種類と量を調整することにより行うことができる。

【0022】本発明における臨界表面張力は、数種類の異なった表面張力を持つ液体を固体表面上に滴下し、液滴の接触角（ θ ）を測定し、液体の表面張力（横軸）と $\cos \theta$ 値（縦軸）をプロットしたのち、表面張力と $\cos \theta$ 値から直線の式を求め、この直線を $\cos \theta = 1$ （ $\theta = 0$ ）へ外挿したときの値である。

【0023】臨界表面張力は、固体表面のぬれ特性を示す尺度であり、固体表面が完全にぬれるときの特性値であると定義される。臨界表面張力が大きい固体表面は多くの液体にぬれやすく、小さい固体表面では多くの液体にぬれにくいことをあらわすとされている（「接着ハンドブック」日本接着協会編、第2版、P20-P49）。

【0024】ここで、接触角は、市販の接触角測定機と呼ばれる装置で容易に測定することができる。また、臨界表面張力は、液体の表面張力と $\cos \theta$ 値をプロットし、最小二乗法によって直線の傾きと切片を求めたのち、 $\cos \theta = 1$ となるよう下記の式から算出することができる。

【0025】

【数1】 $X = (Y - b) / a$ [dyn/cm = 10^{-3} N/m]

Y: $\cos \theta = 1$

X: 表面張力値 [dyn/cm]

a: 直線の傾き

b: 直線の切片

【0026】上記数種類の異なった表面張力を持つ液体としては、例えば、水、グリセリン、ホルムアミド、エチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピルアルコール等の水素結合液体、n-ヘキサン、n-デカン等の炭化水素液体等々を使用することができる。

【0027】本発明におけるシリカ系被膜は、半導体装置、マルチチップモジュール多層配線板等の電子部品における層間絶縁膜として好適であり、半導体装置においては、表面保護膜、バッファコート膜、層間絶縁膜等として使用することができる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。なお、以下において、V i はビニル基（ $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ）を表す。

【0029】実施例1

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 89gと $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 90gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル200gに溶解し、これに水54gと硝酸0.1gの混合液を1時間で滴下した後、さらに室温で24時間反応させ、シリカ系被膜形成用塗布液（加水分解縮合組成物）とした。

【0030】この塗布液をスピナーを用いて2000 min^{-1} で6インチシリコンウェハー上に塗布した後、150℃さらに250℃に制御されたホットプレートで各10分間乾燥し、ついで電気炉で400℃窒素中1時間焼成したところ、無色透明でクラックのない被膜が得られた。この被膜の膜厚を測定したところ0.50 μm であった。

【0031】この被膜上にアルミニウム被膜0.1 μm をスパッタ法で形成し、試料の誘電率をLFインピーダンスメータを用いて周波数1MHzで測定したところ3.0であった。

【0032】次に、このシリカ系被膜の臨界表面張力を算出した。臨界表面張力は、シリカ系被膜上に、水、グリセリン、ホルムアミド、エチレングリコール及びプロピレングリコールの液滴をのせてそれぞれの接触角を測定し、 $\cos\theta$ を計算したのち、液体の表面張力と $\cos\theta$ をプロットした最小二乗法のよる直線の式から $\cos\theta = 1$ に外挿して求めた。

* 【表1】

表 1

絶縁膜	臨界表面張力 ($\times 10^{-3}\text{N/m}$)	比誘電率	基盤目テープ試験
実施例1	3.1	3.0	◎
比較例1	2.7	2.8	○～△
比較例2	2.3	2.8	×

【0039】《基盤目テープ試験評価基準》

◎全て剥離なし

○基盤目100個のうち剥離個数は10個以内

△基盤目100個のうち剥離個数は10個～49個以内

×基盤目100個のうち剥離個数が50個以上

【0040】

【発明の効果】請求項1記載のシリカ系被膜は、接着性※

*【0033】また、上記シリカ系被膜上にプラズマ雰囲気下で SiO_2 膜を形成し、基盤目テープ剥離試験（JIS K5400に準拠）によってシリカ系被膜と上層の SiO_2 膜との間の接着性を評価した。これらの結果を表1に示した。

【0034】比較例1

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 142gと $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 38gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル200gに溶解し、これに水54gと硝酸0.1gの混合液を1時間で滴下した後、さらに室温で24時間反応させ、シリカ系被膜形成用塗布液とした。

【0035】以下は実施例1と同様にして膜厚0.50 μm の無色透明でクラックのない被膜を得、実施例1と同様にして各特性を評価し、結果を表1に示した。

【0036】比較例2

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 178gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル400gに溶解し、これに水50gと硝酸0.1gの混合液を1時間で滴下した後、さらに室温で24時間反応させ、これをシリカ系被膜形成用塗布液とした。

【0037】以下は実施例1と同様にして膜厚0.50 μm の無色透明でクラックのない被膜を得、実施例1と同様にして各特性を評価し、結果を表1に示した。

【0038】

【表1】

※（特にCMP工程における接着性）に優れたものである。請求項2記載のシリカ系被膜は、請求項1記載のシリカ系被膜の効果を奏し、より接着性に優れたものである。請求項3記載のシリカ系被膜は、請求項1又は2記載のシリカ系被膜の効果を奏し、さらに低比誘電率に優れたものである。請求項4記載の半導体装置は、信号遅延が少ない高品位で、高信頼性のものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H01L 21/768

識別記号

FI

H01L 21/90

ターマコード（参考）

Q

(72)発明者 野部 茂
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内
(72)発明者 榎本 和宏
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内

F ターム(参考) 4J038 DL031 DL111 DL121 KA06
MA14 NA11 NA17 NA21 PB09
PB11 PC02 PC03 PC08
5F033 HH08 QQ48 RR04 RR25 SS15
SS22 XX12 XX24
5F058 AA08 AB10 AC03 AF04 AF06
AG01 AH02

